

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT application of)	
Kenzo KAI et al)	Group Art Unit: Not Yet Assigned
Application No. Not Yet Assigned)	Examiner: Not Yet Assigned
Filed: August 21, 2003)	
For: FOIL SEAL LAMP)	

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22314-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-242007	August 22, 2002
JAPAN	2003-172268	June 17, 2003

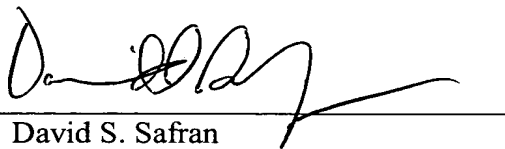
In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application.

Acknowledgment of receipt of this certified copy is requested.

Respectfully submitted,

Dated: August 21, 2003

By: _____


David S. Safran
Registration No. 27,997

NIXON PEABODY LLP
8180 Greensboro Drive, Suite 800
McLean, Virginia 22102
Telephone: (703) 770-9300

DSS/sas

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-242007

[ST.10/C]:

[JP2002-242007]

出 願 人

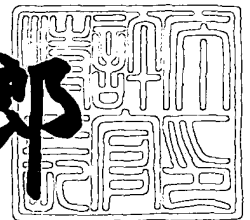
Applicant(s):

ウシオ電機株式会社

2003年 7月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052399

【書類名】 特許願

【整理番号】 020113

【提出日】 平成14年 8月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01K 1/38

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神崎郡福崎町西治 8 6 0 番地 2 2 ウシオライテ
 ィング株式会社内

 【氏名】 甲斐 鎌三

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神崎郡福崎町西治 8 6 0 番地 2 2 ウシオライテ
 ィング株式会社内

 【氏名】 中村 薫

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神崎郡福崎町西治 8 6 0 番地 2 2 ウシオライテ
 ィング株式会社内

 【氏名】 森川 和紀

【特許出願人】

 【識別番号】 000102212

 【氏名又は名称】 ウシオ電機株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100106862

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 五十畑 勉男

 【電話番号】 03-3242-1814

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 163877

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201375

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 箔シールランプ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス製の封体の端部にシール部を有し、このシール部に埋設されたモリブデン製の金属箔と、一端がこの金属箔に接続され、他端が封体の外部に伸びるモリブデン製の外部リードとを備えてなる箔シールランプにおいて

前記シール部に埋設される金属箔と外部リードの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜が形成されていることを特徴とする箔シールランプ。

【請求項 2】 前記保護膜の主物質の結晶構造が、鉄マンガン重石型構造、または、シーライト型構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の箔シールランプ。

【請求項 3】 前記保護膜を構成する結晶性モリブデン酸塩の構成元素は、酸素とモリブデンの他に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、コバルト、ニッケル、チタン、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの内のひとつまたは複数の元素から選ばれてなることを特徴とする請求項 2 に記載の箔シールランプ。

【請求項 4】 前記保護膜は、結晶性モリブデン酸塩の X 線回折強度比が、他の生成化合物の X 線回折強度比に対して 5 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の箔シールランプ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シール部にモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードが埋設された箔シールランプに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来から知られている箔シールランプについて説明する。図1は、両端にシール部を有する白熱ランプ型の箔シールランプであり、図2は、図1に示す箔シールランプのシール部の拡大図である。

【0003】

白熱ランプ10は、ガラス製の封体1の両端に形成されたシール部3にはモリブデン製の金属箔2が埋設され、この金属箔2の一端に溶接により接続されたモリブデン製の外部リード4がシール部3の外端面3Aから外方に突き出すように設けられている。一方、封体1の内部にはフィラメント5が配設されてその両端が内部リード6を介して、両端にある金属箔2に溶接されている。

【0004】

そして、このような白熱ランプ10のシール部3においては、図2に拡大して示すように、外部リード4の周囲には、シール部3の外端面3Aから金属箔2に至る微小な空隙Gが存在する。

【0005】

この空隙Gができる理由を説明すると、ピンチシールによってシール部を形成するとき、金属箔は十分に薄いためガラスに大きな引張り応力が発生せず金属箔とガラスは密着するが、ガラスの粘度が高いため比較的大きな形状の外部リードに対しては外部リードの形状に沿ってガラスが十分に流れないことと、外部リードとガラスの熱膨張率差が大きいことによって、外部リードとガラスは完全に密着せず空隙Gができるものであり、実際上空隙Gを完全になくすことは不可能である。

【0006】

このような箔シールランプでは、点灯中、シール部の温度が上がり、金属箔や外部リードが350℃以上の温度になると、空隙G内に入り込んでいる空気によって金属箔と外部リードは急速に酸化が進行し、その表面に MoO_2 や MoO_3 が形成され、シール部内に埋設せれている金属箔と外部リードの体積が膨張することになりシール部にクラックが入り、終いにはランプが破壊することがあった。

【0007】

なお、ピンチシール構造のランプについて説明したが、図 6 に示す真空シュリンクシール構造の放電ランプでも、同じようにシール部 3 に埋設されたモリブデン製の金属箔 2 とモリブデン製の外部リード 4 とガラスとの間で空隙ができ、上述した問題が発生していた。

【 0 0 0 8 】

このようなシール部内でのモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの酸化を抑制するため、さまざまな技術が開発されてきた。

古くは、米国特許 3 4 2 0 9 4 4 号にはモリブデン製の金属箔のシール端部側半分を薄いクロムで被覆することが開示されている。酸化の問題はある程度解消されたが、ガラスとの密着強度の低下という問題があった。

【 0 0 0 9 】

米国特許 3 7 9 3 6 1 5 号では新たな試みがなされ、クロムメッキ層が、くさび形またはテーパ状をなして、外部リードの溶接点に近い外端ではクロム層は比較的厚く、気密シール部をなす金属箔においては薄くなっているためガラスとの密着性も改善された。このような構造により、モリブデン製の金属箔の酸化をかなり抑制するものであった。

【 0 0 1 0 】

米国特許 5 0 2 1 7 1 1 号にはイオンインプランテーションによる方法で、Cr のほか Al、Cr-Al、SiC、 Si_3N_4 を金属箔にコートする方法や、ドイツ特許 3 0 0 6 8 4 6 号にはスパッタリング、CVD、イオン注入などによる方法で Cr のほか Ta、Nb、La、Sc、Hf などを金属箔にコートする方法が開示されている。これらの方法は、シール前に、コーティングを予め行う方法であるので製造コストがかかるという問題があった。

【 0 0 1 1 】

このように、金属箔や外部リードにクロムをコーティングする方法では、金属箔や外部リードにクロムをコーティングした後にシールをするものであり、製造工程が複雑になり、製造費が高くなるという問題があった。

さらには、最近、環境問題が深刻になるとともに、環境負荷の高い物質は規制を受ける傾向にあり、クロムも例外ではなくなっている。

金属クロムはそれ自身、6価クロムに変化する可能性は低い、メッキ工程の電解槽から発生する6価クロムを含むミストは肺がんを起こすとされている。すなわち、製造工程の環境影響も問題になる。さらに、米国特許3420944号にあるような、亜クロム酸や塩化クロムを分解させるクロメート被膜は6価クロムの生成のためそれ自身環境への影響が問題となる。

【0012】

近年、特開平9-12335号には55～85% Sb_2O_3 、5～30% B_2O_3 のほか1～18% Tl_2O_3 を含む溶融封着ガラスでシール部にできた空隙を塞ぐ方法が開示されている。

しかし、 Tl_2O_3 を使用するため環境への影響が問題になってきた。

【0013】

この他、溶融物質でシール部にできた空隙を塞ぐ方法では、パラフィン材を空隙に封入し、弾性変形可能な耐熱性シリコンゴムで封じ込める方法を開示した特開平8-7848号がある。

【0014】

また、シール後に空隙から水溶液の形で封着物質を添加する方法として、米国特許4918353号ではアルカリ金属珪酸塩を空隙内に添加する方法が開示されている。

【0015】

特公平6-54657号においても、シール後に鉛または酸化鉛を主成分とする封着物質を空隙内に生成させる方法が開示されている。

しかし、酸化鉛を使用するため環境への影響が問題になってきた。

【0016】

これらの方法では、シール後に封着物質を形成する方法であるので、米国特許3420944号、米国特許3793615号、米国特許5021711号、およびドイツ特許3006846号に比べて比較的製造コストが安いという利点がある。

【0017】

このような試みがなされたとは言え、シール部の温度が約350℃を越える環

境下では、シール部の空隙中に暴露されるモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの酸化を確実に防止することはできなかった。また、酸化防止のためには環境に悪影響をおよぼす物質を使用する必要もあった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたもので、第1の目的は、シール部の温度が高温になっても、シール部に埋設されるモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの酸化を確実に防止でき、長い使用寿命が得られる箔シールランプを提供することにある。第2の目的は、環境への影響が極めて低い物質を用いてシール部に埋設されるモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの酸化を確実に防止できる箔シールランプを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の箔シールランプは、ガラス製の封体の端部にシール部を有し、このシール部に埋設されたモリブデン製の金属箔と、一端がこの金属箔に接続され、他端が封体の外部に伸びるモリブデン製の外部リードとを備えてなる箔シールランプにおいて、前記シール部に埋設される金属箔と外部リードの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜が形成されていることを特徴とする。

【0020】

請求項2に記載の箔シールランプは、請求項1に記載の箔シールランプであって、特に、前記保護膜の主物質の結晶構造が、鉄マンガン重石型構造、または、シーライト型構造であることを特徴とする。

ここでいう鉄マンガン重石型構造 (Wolframite structure) とは、結晶構造が斜方晶で空間群 $C2/m$ をもつ構造のことである。

ここでいうシーライト型構造 (Scheelite structure) とは、結晶構造が正方晶で空間群 $I41/a$ をもつ構造のことである。

【0021】

請求項3に記載の箔シールランプは、請求項2に記載の箔シールランプであって、特に、前記保護膜を構成する結晶性モリブデン酸塩の構成元素は、酸素とモ

リブデンの他に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、コバルト、ニッケル、チタン、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの内のひとつまたは複数の元素から選ばれてなることを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

請求項 4 に記載の箔シールランプは、請求項 1 ～請求項 3 のいずれか一項に記載の箔シールランプであって、特に、前記保護膜は、結晶性モリブデン酸塩の X 線回折強度比が、他の生成化合物の X 線回折強度比に対して 5 0 % 以上であることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

【作用】

本発明は、シール部のガラスとモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードとの間に形成される空隙に保護膜となる保護膜構成用封着剤を充填し、この保護膜構成用封着剤と金属箔及び外部リードを構成するモリブデンとを反応させることによって、金属箔及び外部リードを構成するモリブデンの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を形成するものである。

【 0 0 2 4 】

ここでいう保護膜構成用封着剤とは、代表的には硝酸塩の請求項 3 に記載のような元素の陽イオンを含む水溶液状の封着剤のことである。この硝酸塩の陽イオンを含む水溶液状の封着剤または乾燥後の硝酸塩を金属箔及び外部リードを構成するモリブデンの表面の一部と反応させ、モリブデンと強固に密着した保護膜である結晶性モリブデン酸塩の被膜を形成すれば、シール部が約 6 0 0 ℃ と高温となる酸化環境に、金属箔及び外部リードを構成するモリブデンが暴露されてもモリブデンの耐酸化性が向上する。さらに、保護膜である結晶性モリブデン酸塩の熱膨張係数を金属箔及び外部リードを構成するモリブデンの熱膨張係数に近くし、酸素透過率の低い結晶性モリブデン酸塩を選ぶと、金属箔及び外部リードを構成するモリブデンは一層良好な耐酸化性を有するものである。

【0025】

この結果、シール部の温度が約600℃と高温になっても、シール部のモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードが酸化せず、良好な気密封止が得られるので、かかる高温かつ酸化環境下で動作しても、シール部が破損せず寿命の長い箔シールランプとなる。

【0026】

【発明の実施の形態】

＜モリブデン表面の保護膜の結晶構造＞

モリブデン酸塩は、通常、 AO または A_2O_3 ($A=2$ 価または3価金属)と MoO_3 の粉末圧縮に続く高温下の焼成によって生成させるが、発明者らは熱力学的考察から、 A イオンを含む水溶液またはそれを乾燥後の硝酸塩を高温下で直接モリブデン金属と反応させても、 $Mo \rightarrow MoO_2 \rightarrow MoO_3$ 、 $MoO_3 + A^{(+)} + 2NO_3^{(-)} \rightarrow AMoO_4 + 2NO_2(\uparrow)$ となる反応が起きることを確認し、 Mo 金属を高温下で A イオンを含む水溶液またはそれを乾燥させた硝酸塩とを反応させると、比較的低温処理でもイオン結晶性の結晶性モリブデン酸塩が形成されることを見出した。

【0027】

すなわち、この原理を展開するとこの方法によって箔シールランプのシール部に埋設されたモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの表面に $AMoO_4$ よりなる結晶性モリブデン酸塩を保護膜として被覆できるのではないかと考えた。実際、 Mo 箔に直接 $Ni(NO_3)_2$ を塗布し乾燥後、550℃で3分熱処理すると、 Mo 箔の表面に鉄マンガン重石構造の $\alpha-NiMoO_4$ の結晶構造をもつ結晶性モリブデン酸塩を確認した。つまり、 Mo 箔上に結晶性モリブデン酸塩が、 Ni を含む水溶液から乾燥後に熱処理するという簡単な低温合成から生成できた。

【0028】

実際に箔シールランプのシール部にこの方法を適用して、シール部内のモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードによってできるガラスとの間の空隙内の金属箔と外部リードに作用させて、電気炉内で寿命試験を行うと、未処理の

ランプに比べ、シール部のクラックが生ずる寿命時間よりも格段に長い寿命時間を得ることができた。

【0029】

さらに、結晶性モリブデン酸塩は金属箔や外部リードを構成するモリブデンと同じくらいの熱膨張係数を持つ結晶性モリブデン酸塩が望ましい。何故なら、ランプは使用条件によっては割と短い時間に点滅をくり返したりする使い方をするものがある。従って、結晶性モリブデン酸塩の熱処理温度では、結晶性モリブデン酸塩は金属箔や外部リードを構成するモリブデンに対して応力がかからないが、消灯すると、結晶性モリブデン酸塩の熱膨張係数が金属箔や外部リードを構成するモリブデンの熱膨張係数である 5.2×10^{-6} (250℃) より大きければ、金属箔や外部リードに対して引っ張り応力がかかるし、 5.2×10^{-6} (250℃) より小さければ圧縮応力がかかる。点灯する時は、逆センスの応力がかかるので、短い時間に点滅をくり返すランプでは、保護膜である結晶性モリブデン酸塩がクラックし、金属箔や外部リードを構成するモリブデンの酸化が進み、ひいてはシール部のガラスに応力が発生し、シール部のガラス破壊につながる頻度が高くなる。結局、保護膜である結晶性モリブデン酸塩の熱膨張係数はできるだけ 5.2×10^{-6} (250℃) に近いものがよい。

【0030】

このような考えから、結晶性モリブデン酸塩を探索し候補を探した結果、鉄マンガン重石型構造とシーライト型構造を成すモリブデン酸塩で、熱膨張係数が金属箔や外部リードを構成するMoの熱膨張係数に近い値を持つ物質群を得た。ここでAは2価イオンと限らず、Aを1価と3価を1:1にするような複塩であってもよいし、Moの代わりに4価のTiと6価のMoで1:1に置き換え、かつAを3価の希土類金属とする複塩であってもよい。

【0031】

そうして、発明者らは実際にそれらの結晶性モリブデン酸塩の熱膨張率を測定するため、焼結法によってこれらの結晶性モリブデン酸塩結晶の大きな結晶を得た。それらを細長い直方体に成形し熱膨張係数の測定に供し測定した結果、250℃で比較すると CoMoO_4 、 MnMoO_4 、 NiMoO_4 は、それぞれ熱膨

張係数が、 4.8×10^{-6} 、 4.3×10^{-6} 、及び、 6.0×10^{-6} となった。これらは、同じく 250°C での Mo の熱膨張係数が 5.2×10^{-6} であるので、いずれの結晶性モリブデン酸塩とも金属箔や外部リードを構成するモリブデンの熱膨張係数に極めて近い値になり、有望な物質であるという考えを持った。

【0032】

さらに、結晶性モリブデン酸塩の反応生成速度と酸素透過率を種々検討すると、さらに良好な物質を見出した。

【0033】

詳細に説明すると、 25°C で溶解度 61.1 の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を純水に溶解し水溶液を作り、それにモリブデン箔を浸漬し引き上げた後、乾燥炉で乾燥させると塗膜が出来る。それを空气中 450°C で5分間熱処理する。そのような試料を薄膜X線回折によってX線分析を行い、処理表面上にどんな化合物が存在するかを調べた。

【0034】

図3に示すものはモリブデン箔に上記の処理を行なった試料のX線回折パターンであり、鉄マンガン重石型構造 (Wolframite structure 斜方晶 空間群 $C2/m$) をもつ MnMoO_4 が主生成物であることが分かった。他の少量の化合物も ASTM (American Society for Testing Materials) カードで同定すると、 MoO_3 と Mn_2O_3 に合致した。それぞれの化合物の最も強いピーク強度の比をとると、 $\text{MnMoO}_4 : \text{Mn}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 80 : 10 : 10$ であった。 MoO_3 は反応生成物と金属箔の Mo が空气中的酸素と熱処理中酸化したものの和であるので、耐酸化性の被膜の観点からは好ましいものではない。 450°C 、5分間熱処理したものと 550°C 、5分間熱処理したものを比べると、金属箔の Mo ピークに対する MoO_3 のピークの比において、後者は前者に比べて約15倍大きくなり、モリブデン金属箔の酸化作用が MnMoO_4 の生成より進むことも分かった。また、 Mn_2O_3 も酸素を透過することが予想されたので、主生成物の MnMoO_4 が耐酸化性にとって好ましい被膜ではないかと予想した。こうした結果を元にさ

らに研究を進め、 MnMoO_4 の生成率は熱処理条件によって異なることを突き止め、結晶性モリブデン酸塩が最も高い生成率を示す熱処理条件を確定した。

【0035】

空气中電気炉の中で寿命テストを行った結果、 MnMoO_4 の生成率の大きい条件で熱処理した条件でランプに適応したシール部は、ニュートンリングによる虹が出るまでの時間が最も長寿命であることが分かった。また、 MnMoO_4 の生成率がX線強度において50%より小さい条件で作成したランプシール部では寿命延長が期待できないことが分かった。従って、 MnMoO_4 が耐酸化性を保持している化合物であることが証明された。

【0036】

25℃の溶解度が50.7と42.1をそれぞれ持つ、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/6\text{H}_2\text{O}$ を溶解した水溶液を使用して、モリブデン箔表面に結晶性モリブデン酸塩を生成すると、同じく鉄マンガン重石型構造 (Wolframite structure 斜方晶 空間群 $C2/m$) の、それぞれ CoMoO_4 と MgMoO_4 が主物質として生成していることを確認した。また、溶解度44.1を持つ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を含有する水溶液では、シーライト型構造 (Scheelite structure 正方晶 空間群 $I41/a$) の SrMoO_4 が生成していた。図4に示すものは、 MgMoO_4 の場合のX線回折パターンの説明図である。

【0037】

このように、ほとんどの硝酸塩は高い溶解度を持ち、その水溶液からモリブデン表面に強固な密着性もつ結晶性モリブデン酸塩被膜を簡単に生成させることが出来る。

更に、ランプに適用してから、シール部を破壊してモリブデン製の金属箔およびモリブデン製の外部リードを取り出し、回転対陰極型超強力X線源を用いてX線分析を行った分析でも、1mm以下の小さな試料であっても、前述のモリブデン酸塩が最大ピーク強度比で70%以上生成していることを容易に確認できた。

【0038】

なお、ASTMカードには、例えば MgMoO_4 系では $\text{MgMoO}_4/n\text{H}_2$

O($n=0.55\sim1.2$)のように $MgMoO_4$ 構造が水和している構造も報告されているが、封着剤を熱処理してモリブデンと反応させる方法では、水和した構造は検出されない。Co、Mn、Ni系結晶性モリブデン酸塩でも水和した構造はいずれにおいても検出されないで、湿度に影響されない安定した結晶構造が得られることが特徴である。

【0039】

<熱膨張係数ほか格子定数、結晶変態>

モリブデン表面に強固な密着性を持つ、結晶性モリブデン酸塩を容易に生成させることはできるが、さらに結晶性モリブデン酸塩はシール部の金属箔と外部リードを構成するモリブデンと同じくらいの熱膨張係数を持つことが望ましいことは、前述した通りであり、熱膨張係数はできるだけ金属箔と外部リードを構成するモリブデンの熱膨張係数である 5.2×10^{-6} に近いものがよい。

【0040】

更に、また結晶性モリブデン酸塩にはシール部の使用温度以下で結晶変態が存在しないことが必要である。何故なら、結晶変態が存在する場合にはその変態点の上下で体積が大きく変化し、結晶性モリブデン酸塩には大きな応力が掛かることによって、シール部のガラス破壊につながるからである。このようなことを考え、実験的および理論的にモリブデン酸塩を調べた。

【0041】

シーライト型 $AMoO_4$ において、 $A=Sr$ 、 Ca 、 Ba では熱膨張係数は 10×10^{-6} を越えるものが多い。これに対して、鉄マンガン重石型構造(Wolframite structure 斜方晶 空間群 $C2/m$)を持つ $AMoO_4$ において、 $A=Mg$ 、 Mn 、 Co 、 Ni は $4\sim6.2 \times 10^{-6}$ を持つことを、文献と実際に酸化物原料を使用し焼結法によって得たバーの熱膨張率測定を実行することにより確かめた。すなわち、金属箔や外部リードを構成するモリブデンの熱膨張率に实际的に近い結晶性モリブデン酸塩を得ることが出来た。

【0042】

これら熱膨張係数の値は、同じ $AMoO_4$ を持つシーライト型構造の $A=Sr$ 、 Ca 、 Ba のモリブデン酸塩よりも小さいことが指摘される。格子定数の大きさ

と熱膨張係数の大きさとの間には正の相関があることが予想される。

【0043】

しかるに、 $AMoO_4$ 、 $A=Co$ 、 Ni の結晶性モリブデン酸塩には結晶変態が存在することが熱分析から確認された。 $CoMoO_4$ には $400^{\circ}C$ に、 $NiMoO_4$ には $680^{\circ}C$ に存在する。この時、変態点の上下で体積変化が起きるので、 $CoMoO_4$ は本発明の保護膜には使えない。しかし、 $(Co_{0.4}Ni_{0.6})MoO_4$ のような擬二元系とし、変態温度を上昇させれば $550^{\circ}C$ の温度以下では使えることが指摘される。

これに対して、 $AMoO_4$ 、 $A=Mn$ 、 Mg であれば、熱膨張係数が金属箔と外部リードを構成するモリブデンに实际的に近いうえに、結晶変態がないので最適な結晶性モリブデン酸塩の保護膜になる。

【0044】

更に、 $A(Mo_{1-x}Ti_x)O_4$ において、 $A=Sc$ 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Sm 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu のうちのひとつから構成されるシーライト型結晶構造を持つ結晶性モリブデン酸塩は、格子定数が同じようにシーライト型構造の $A=Sr$ 、 Ca 、 Ba よりも小さいので、熱膨張係数は $AMoO_4$ 、 $A=Mg$ 、 Mn 、 Co 、 Ni と同程度に小さいことが予想される。

後述するように、 $MgMoO_4$ 系が特に優れた高温耐酸化性を示す理由は、熱膨張係数が金属箔や外部リードを構成するモリブデンに近いことと、結晶構造が温度や湿度などに影響されず安定した被膜が形成されることの他に、次に＜酸素透過率＞の欄で示すように、 $MgMoO_4$ が酸素を透過しにくいことと、X線回折結果からも MoO_3 が生成する生成率が小さいことが理由として挙げられる。

【0045】

＜酸素透過率＞

金属箔や外部リードを構成するモリブデンの表面には強固に密着した、繰り返し熱応力が掛かってはがれにくい結晶性モリブデン酸塩による保護膜である被膜ができるため、それがランプシール部の高温酸素環境下において耐酸化作用をさせ、シール部破壊からランプを守っている。

【0046】

しかし、この被膜の下には金属箔や外部リードを構成するモリブデンがあるので、被膜が酸素を透過する率が大きければ被膜の下にあるモリブデンは割合早く、酸化され MoO_2 や MoO_3 が形成され、被膜は割合早く破壊するに違いない。

従って、被膜の酸素透過率が低い結晶性モリブデン酸塩が好ましい。 Mn 、 Co 、 Ni は遷移金属であり、電子構造は結晶構造や原子配位によって代わりうるので、2価になったり3価になったりする。このような金属を相手元素に選ぶ結晶性モリブデン酸塩の酸素透過率は大きい傾向となる。すなわち、酸素が透過するとき、それらの陽イオンが周囲の陰イオンである酸素の多い少ないに従ってその価数を変えうるからである。逆にアルカリ土類金属および Zn 、 Cd と希土類金属はそれぞれ2価または3価以外はとり得ないから、陽イオン周囲の酸素イオンの多寡によって電子状態を変え得ないので陽イオンの周りの構造は自由になり得ない。従って、酸素の拡散速度が遅い。あるいは、周囲の酸素の多寡に従って柔軟に価数を変えられないほど、結晶性モリブデン酸塩の構造が安定している。

【0047】

図3に示すようなX線回折パターンにおいて、 $2\theta = 58.60^\circ$ 、 73.68° はいずれも Mo のピークであるが、被膜の下のモリブデン箔からの回折線である。このピークの強さは上に密着している被膜である結晶性モリブデン酸塩の厚さに依存する他に、モリブデンの酸化の度合いに強く影響される。結晶性モリブデン酸塩の厚さが一定であっても、モリブデン酸化が進むとこのピーク強度が低下することが酸化の程度と相関がある良い目安になることが分かっている。実際、遷移金属の Mn 、 Co 、 Ni 系の結晶性モリブデン酸塩の場合は、被膜を形成した基板を高温下に置くとかなり早く Mo の回折ピークが低下するのに対して、 MgMoO_4 被膜の場合は高温下で格段に長い時間ピーク強度が低下しない。

【0048】

すなわち、 Mn 、 Co 、 Ni 系は多価金属であることがそれを含む結晶性モリブデン酸塩の酸素の拡散速度が高い原因であり、酸素透過率が高い原因と考えられる。その結果、高温下の耐酸化作用はアルカリ土類金属、 Zn 、 Cd を含む結

晶性モリブデン酸塩の保護膜である被膜や希土類金属を含む結晶性モリブデン酸塩の保護膜である被膜は優れていることが予想される。

【 0 0 4 9 】

後述するように、 $MgMoO_4$ 系が特に優れた高温耐酸化性を示す理由は、熱膨張係数が金属箔や外部リードを構成するモリブデンに近いことと、結晶構造が温度や湿度などに影響されず安定した被膜が形成されることの他に、上記のように $MgMoO_4$ が酸素を透過しにくいことと、X線回折結果からも MoO_3 が生成する生成率が小さいことが理由として挙げられる。

【 0 0 5 0 】

【実施例】

本発明の実施例を図面を用いて説明する。

本発明の箔シールランプの外観形状は、従来技術で説明した図 1 に示す白熱ランプと同様であり、発明の特徴を図 5 を用いて説明する。

【 0 0 5 1 】

図 5 に示すように、リード 4 の周囲には、シール部 3 の外端面 3 A からモリブデン製の金属箔 2 に至る微小な空隙 G が存在する。

この空隙 G ができる理由を説明すると、ピンチシールによってシール部を形成するとき、金属箔は十分に薄いためガラスに大きな引張り応力が発生せず金属箔とガラスは密着するが、ガラスの粘度が高いため比較的大きな形状の外部リードに対しては外部リードの形状に沿ってガラスが十分に流れないことと、外部リードとガラスの熱膨張率差が大きいことによって、外部リードとガラスは完全に密着せず空隙 G ができるものである。

【 0 0 5 2 】

マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、コバルト、ニッケル、チタン、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの内のひとつまたは複数の元素を構成元素とする硝酸塩の水溶液からなる封着剤 L（保護膜構成用封着剤 L と呼ぶ）を適宜の注入器により、シール部 3 の

外端面 3 A における外部リード 4 の外周に適量滴下すると、保護膜構成用封着剤 L は開口から空隙 G 内に進入する。

【 0 0 5 3 】

この保護膜構成用封着剤 L は粘度の低い高流動性のものであるため、極めて円滑に空隙 G 内に流入し、かつモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードとガラスともよくぬれる性質のため、特別な手段を用いる必要なしに空隙 G 内を満たすことができる。

【 0 0 5 4 】

上記構成元素とする硝酸塩は、全て、水に対する溶解度が比較的高く、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が 10.0 と低いほかは総じて 40 から 60 の範囲にあり、これを使用すると結晶性モリブデン酸塩の保護膜は耐酸化性を維持するに十分に厚いものにできる利点がある。

このようにしてシール部 3 の空隙 G 内に注入された保護膜構成用封着剤 L を乾燥させ、その後、シール部を例えば 500℃ に加熱することによって、保護膜構成用封着剤 L を熱分解させ、同時にモリブデン製の金属箔と外部リードと反応させ、その表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を形成する。

【 0 0 5 5 】

さらに、上記構成元素とする塩は硝酸塩に限られるものではない。炭酸塩や硫酸塩、りん酸塩などであっても水に溶解できればよいことは当然である。また、溶剤も水に限定されるものではない。例えばアルコールと混合することも可能であり、これにより、保護膜構成用封着剤 L の流動性を高い状態にできたり、ガラス及びモリブデンとのぬれ性が改善されることにより、より円滑に空隙 G 内に流動させることが可能となる場合もある。

【 0 0 5 6 】

このような保護膜構成用封着剤 L としては、その濃度は 0.4 mol/L 以上から飽和水溶液までの溶液を使用するのが好ましい。0.4 mol/L 以下では保護膜の厚みが薄くなり目的を果たせないことが多い。

また、 MnMoO_4 の生成率が X 線強度において 50% より小さい条件で作成した、ランプでは寿命延長が期待できない恐れがある。

【0057】

以上、両端にシール部を有する白熱ランプを例として本発明を説明したが、本発明はシール部にモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードがシールされた箔シールランプであれば、いずれの箔シールランプにも適用できる。例えば図6に示すように、2枚のモリブデン製の金属箔2にモリブデン製の外部リードが溶接され、それらがシール部3に埋設されたバルブ1を備えたシングルエンドランプ20でも、また図7に示すように、モリブデン製の金属箔2に放電電極25、26が接続されて球状のバルブ1が配置されてなり、金属箔2にはモリブデン製の外部リード4が接続された放電灯30においても、全く同様に本発明をシール部に適用し、ランプの寿命を延ばすことができる。

【0058】

＜実験例1＞

本発明の実施例を説明する。

図1に示すような封体が石英ガラス製であって両側にシール部を有するダブルエンド型タングステンハロゲンランプを作成した。

シール部の外端面に開口している空隙に、保護膜構成用封着剤である $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を滴下し、保護膜構成用封着剤は石英ガラスとモリブデン製の外部リードの間の空隙内に浸透し、そしてモリブデン製の金属箔の外端部にまで達した。

【0059】

かかる保護膜構成用封着剤は空隙を満たして金属箔と外部リードが、濡れるように見えた。このようなランプを、乾燥炉の中に入れ乾燥させた。乾燥後のランプは電気炉内で、モリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を形成するため熱処理した。同様に、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ および $(\text{NiMn})(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を作り保護膜構成用封着剤として、ランプのシール部にできる空隙に充填したあと乾燥させた。そして、ランプは電気炉中で適宜の熱処理条件で熱処理を行い、モリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を形成した。

これらのランプの寿命試験はランプを点灯させて行う方法は採用せず、ランプを電気炉中に置いて、シール部にクラックが入るまでの経過時間を観測した。

【 0 0 6 0 】

このようなランプを点灯させない寿命試験は、保護膜の条件をいろいろに変えて行う時、どの条件において寿命が長いかを判定するには簡便で確実な判定となり、実際に点灯させる寿命試験とも、どの条件が寿命が長いか短いかの判定とよく対応している。

【 0 0 6 1 】

実験として2種類の実験Aと実験Bを行った。

実験Aは、ランプのシール部温度が500℃になるような設定の電気炉内にランプを6時間連続的に配置し、その後、30分間電気炉内からランプを取り出し観察を行い、その後、再びランプを電気炉内に戻し6時間連続的に加熱することを繰り返す実験である。

実験Bは、ランプのシール部温度が500℃になるような設定の電気炉内にランプを24時間連続的に配置し、その後、30分間電気炉内からランプを取り出し観察を行い、その後、再びランプを電気炉内に戻し24時間連続的に加熱することを繰り返す実験である。

ランプを炉に出し入れする度にシール部には応力がかかるので、その頻度は酸化を進行させる律速条件となる。

【 0 0 6 2 】

なお、実験に用いたランプは、図1に示すような両端にシール部を有する箔シールランプであって、定格電力が650Wのものである。

結果を表1に示す。

表1に示すとおり、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜がない比較用ランプでは実験Aでは30時間経過するとシール部にクラックが入り、実験Bでは110時間経過するとシール部にクラックが入った。

一方、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を有する本発明のランプでは、実験A、実験Bとも明らかに比較用ランプと比べてクラックが発生するまでの時間が長く長寿命化を達成していることがわかる。

【0063】

特に、保護膜が MgMoO_4 よりなる結晶性モリブデン酸塩のランプではクラックが発生するまでの時間が1100時間以上と極めて長寿命となっており、シール部に埋設されているモリブデン製の金属箔と外部リードの酸化が極めて良好に防止できているものである。

【0064】

【表1】

ランプの種別	保護膜の種類	実験A クラック発生までの 時間 (時間)	実験B クラック発生までの 時間 (時間)
本発明ランプ	MnMoO_4	120	330
	$(\text{Ni}-\text{Mn})\text{MoO}_4$	サンプルなし	180
	SrMoO_4	460	サンプルなし
	MgMoO_4	1100以上	1100以上
比較用ランプ	保護膜なし	30	110

【0065】

<実験例2>

次に、ランプを加熱する電気炉の温度を上げ、ランプのシール部の温度が600℃となりそれ以外の条件は実験Aと同じ実験AAを行った。

なお、実験AAで用いた結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜は MgMoO_4 のみで行った。

表2に示すとおり、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜がない比較用ランプでは20時間経過するとシール部にクラックが入った。

一方、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を有する本発明のランプでは、クラックが発生する時間は600時間以上であり、保護膜がない比較用ランプと比べてクラックが発生するまでの時間が長く、シール部が高温となる条件化においても長寿命化を達成していることがわかる。

つまり、シール部に埋設されているモリブデン製の金属箔と外部リードの酸化が極めて良好に防止できているものであり、ランプ設計上いろいろな応用が考えられる。

【 0 0 6 6 】

【表 2】

		実験 A A
ランプの種別	保護膜の種類	クラック発生までの 時間 (時間)
本発明ランプ	$MgMoO_4$	600以上
比較用ランプ	保護膜なし	20

【 0 0 6 7 】

< 実験例 3 >

次に、図 5 に示す一端側のみにシール部を有する定格 100V-650W の箔シールランプを灯具内において垂直点灯させ、シール部の温度が 511℃となる状態で連続点灯させてシール部にクラックが発生するまでの時間を調べる実験 C を行った。

結果を、表 3 に示す。

この実験 C では、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜がない比較用ランプでは 80 時間が経過するとシール部にクラックが入った。

一方、結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を有する本発明のランプでは、保護膜が $MnMoO_4$ の場合、280 時間でクラックが発生し、保護膜が $MgMoO_4$ の場合、600 時間以上たってもクラックが発生しなかった。なお、保護膜が $MgMoO_4$ のランプはクラックによってランプが破損するのではなく、コイルが垂れ下がる（サグする）ことにより別要因からランプが破損した。

つまり、比較用ランプと比べてクラックが発生するまでの時間が長く長寿命化を達成していることがわかる。

【 0 0 6 8 】

【表 3】

		実験 C
ランプの種別	保護膜の種類	クラック発生までの 時間 (時間)
本発明ランプ	$MnMoO_4$	280
	$MgMoO_4$	600以上
比較用ランプ	保護膜なし	80

【0069】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の箔シールランプでは、シール部のモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの表面に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜が形成されているので、シール部の温度が高くなっても金属箔及び外部リードが酸化することを確実に防止でき、シール部にクラックが発生せず、長寿命の箔シールランプとなる。ランプのシール時に形成される大気の通路となる空隙の存在のため、高温下でモリブデンが酸化されるという、ランプ業界を悩まし続けてきた問題のひとつが解決される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

両端封止白熱ランプ型の箔シールランプの説明図である。

【図 2】

図 1 の箔シールランプのシール部の空隙を示す拡大図である。

【図 3】

モリブデン箔表面に形成された結晶性モリブデン酸塩 ($MnMoO_4$) 構造を示す説明用 X 線回折パターン図である。

【図 4】

モリブデン箔表面に形成された結晶性モリブデン酸塩 ($MgMoO_4$) の構造を示す説明用 X 線回折パターン図である。

【図 5】

本発明の箔シールランプであって、シール部の空隙に結晶性モリブデン酸塩よりなる保護膜を構成するための保護膜構成用封着剤が充填された説明図である。

【図 6】

本発明が適用される一端封止白熱ランプ型の箔シールランプの説明図である。

【図 7】

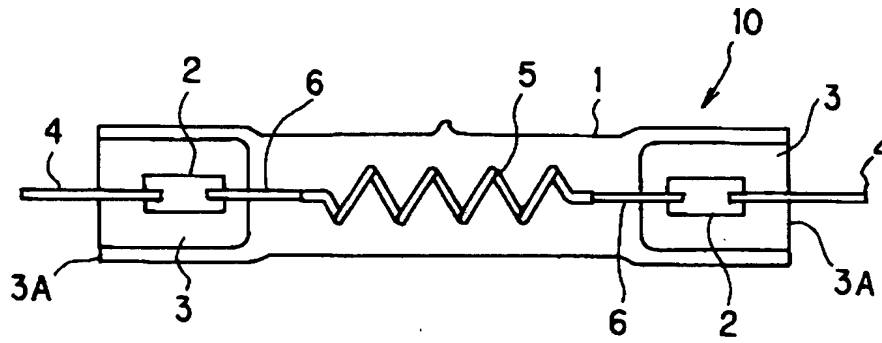
本発明が適用される両端封止放電ランプ型の箔シールランプの説明図である。

【符号の説明】

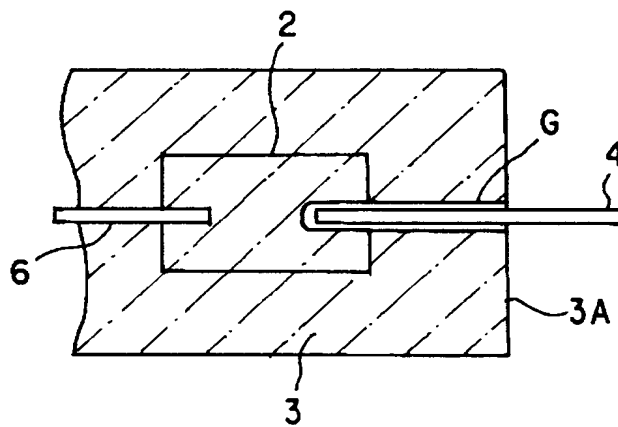
- | | |
|---|-----------|
| 1 | バルブ |
| 2 | 金属箔 |
| 3 | シール部 |
| 4 | 外部リード |
| L | 保護膜構成用封着剤 |

【書類名】 図面

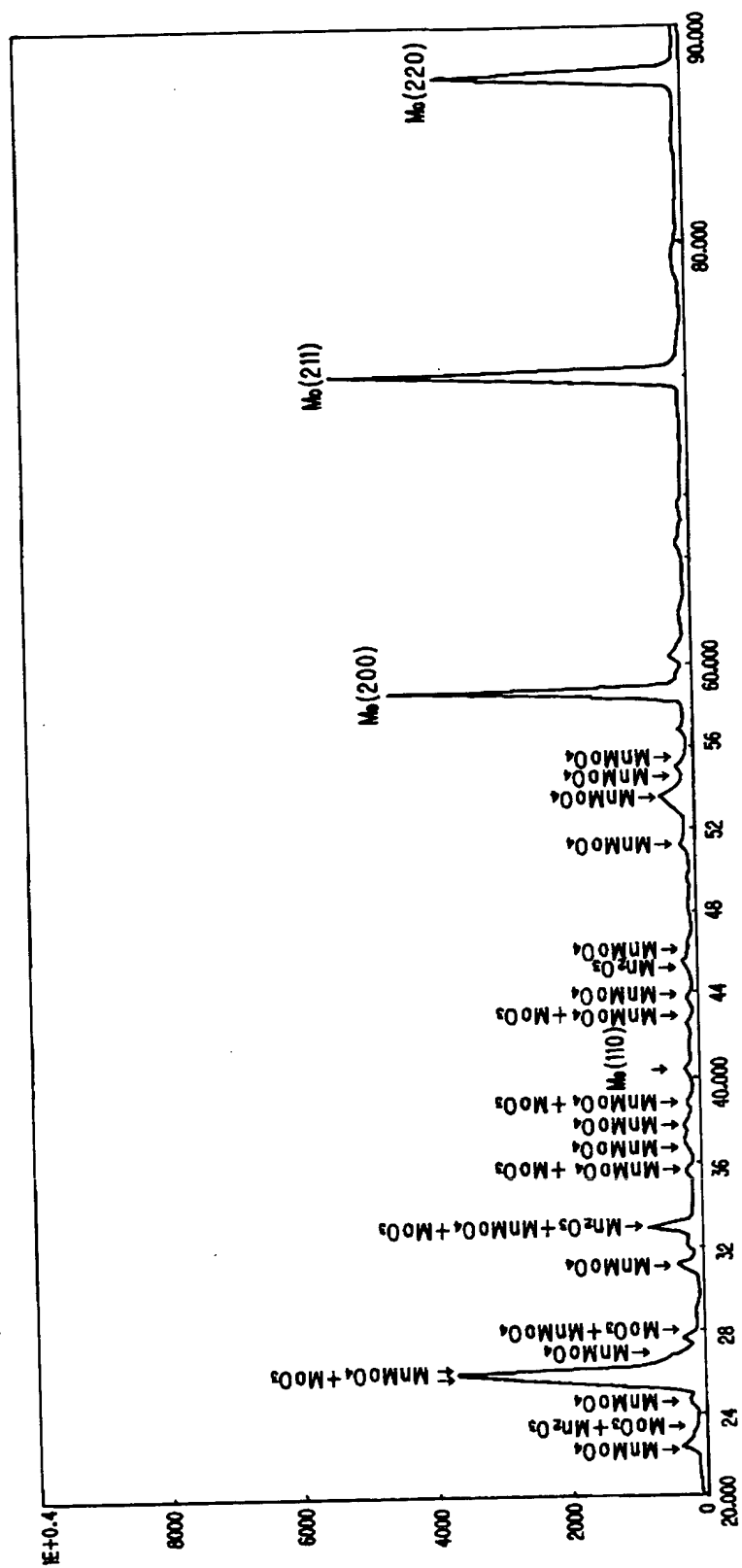
【図 1】



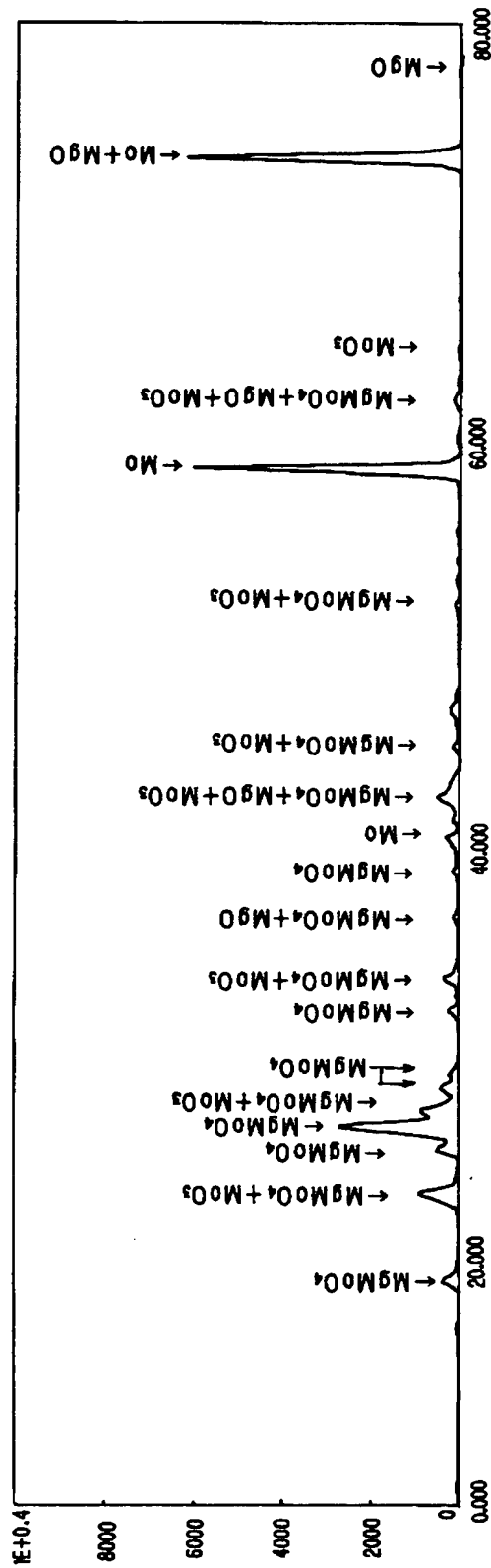
【図 2】



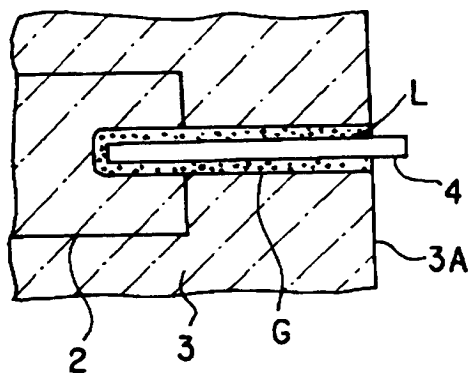
【図 3】



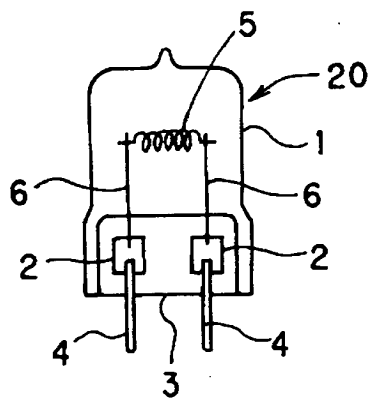
【図 4】



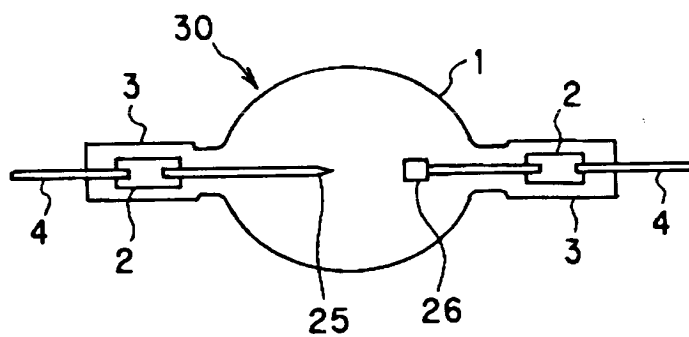
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シール部の温度が高温になっても、シール部に埋設されるモリブデン製の金属箔とモリブデン製の外部リードの酸化を確実に防止でき、長い使用寿命が得られる箔シールランプを提供することにある。

【解決手段】 本発明の箔シールランプは、ガラス製の封体 1 の端部にシール部 3 を有し、このシール部 3 に埋設されたモリブデン製の金属箔 2 とモリブデン製の外部リード 4 とを備えてなり、シール部 3 に埋設される金属箔 2 と外部リード 4 の表面に保護膜構成用封着剤 L からなる結晶性モリブデン酸塩の保護膜が形成されていることを特徴とする。

【選択図】 図 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000102212]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 朝日東海ビル19階
氏 名 ウシオ電機株式会社